

0 72 17 4 1 -1

На правах рукописи

ЕГОРОВА СВЕТЛАНА РОБЕРТОВНА

**АРОМАТИЗАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

05.17.04 – технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань - 2001 г.

Работа выполнена в Казанском государственном
технологическом университете

Научный руководитель: доктор технических наук
А. А. Ламберов
Научный консультант: доктор технических наук, профессор
А. Г. Лиакумович
Официальные оппоненты: доктор химических наук
Р. И. Измайлов
доктор химических наук
А. Ш. Зиятдинов

Ведущая организация: ГУП «Всероссийский научно-исследовательский
институт углеводородного сырья»

Защита диссертации состоится «30» мая 2001 года в
14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в
Казанском государственном технологическом университете по адресу:
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ.

Автореферат разослан «26» апреля 2001 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000975701

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат технических наук

Н.А.Охотина

0 721741-1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Ароматические углеводороды (АУ) являются ценными и дефицитными продуктами процессов органического синтеза, что определяет актуальность проблемы увеличения их производства.

Одним из способов получения АУ является ароматизация углеводородов (УВ) с использованием цеолитсодержащих катализаторов.

Процесс ароматизации многостадийен и включает ряд последовательно-параллельных реакций кислотно-основного типа: крекинг насыщенных УВ, образование промежуточных олефиновых фрагментов с последующей их олигомеризацией и циклизацией. Эффективность ароматизации определяется свойствами катализатора и его основного компонента – цеолита, содержание которого составляет ~ 70 %.

Высокую ароматизирующую активность проявляют синтетические высококремнистые цеолиты (ВКЦ) типа ZSM-5 (ЦВМ, ЦВК, ЦВН), свойства которых формируются при синтезе или модифицировании. Поэтому поиск и разработка технологий модифицирования ВКЦ, позволяющих воздействовать на их кислотные свойства и каталитическую активность, являются актуальными.

Работа выполнялась в соответствии с программами: «Химия и химическая технология РТ» (1995-1996 г.г.); «Приоритетные направления фундаментальных исследований Госкомвуза РФ» по направлению – «Общая и техническая химия», проблема – «Развитие фундаментальных основ катализа и селективных (гетерогенных, гомогенных и ферментативных) катализаторов и каталитических систем» (1996 г.); «Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России» по направлению «Химия», раздел – «Изучение фундаментальных основ катализа и создание высокоэффективных и селективных гетерогенных, гомогенных и ферментативных катализаторов и каталитических систем», проект № 990078 - «Разработка научных основ направленного синтеза носителей катализаторов гетерогенного катализа».

Цель работы. Увеличение эффективности процесса ароматизации индивидуальных УВ и широких углеводородных фракций на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе с целью увеличения выхода АУ путем оптимизации кислотно-основных и текстурных характеристик катализатора, установления взаимосвязи между его свойствами и каталитической активностью. Разработка технологии модифицирования цеолита с использованием элементов электрохимической технологии.

Научная новизна заключается в следующем:

- Установлена взаимосвязь между выходом жидкого катализата, его фракционным составом и кислотно-основными характеристиками цеолитсодержащего катализатора.
- Предложен метод модифицирования (декатионирования) высококремнистого цеолита в мембранном электролизере, позволяющий создавать катализаторы ароматизации УВ с прогнозируемыми кислотно-основными и текстурными характеристиками.

• На основании проведенных исследований и квантово-химических расчетов представлена модель строения мезопористой структуры ВКЦ марки ЦВМ и предложена интерпретация фрагментов структуры цеолита, ответственных за льюисовскую кислотность.

Практическая значимость. Разработан процесс ароматизации прямогонного бензина, способствующий увеличению выхода БТК на 4 %, что позволило рекомендовать его для практического использования. Лабораторная партия катализатора изготовлена на ООО Новокуйбышевский завод катализаторов и прошла апробацию в НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим». По результатам испытаний предложена принципиальная технологическая схема реализации процесса в условиях ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Полученные в работе сведения по процессу ароматизации, свойствам и строению ВКЦ использованы при подготовке курса лекций для специализации «Каталитические технологии в полимерной химии».

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования: пламенной фотометрии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, ЯМР высоко разрешения, адсорбционных методов, газожидкостной хроматографии, масс-спектроскопии, химических методов анализа.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях и семинарах различного уровня: IV и V Республиканских конференциях по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-96, -99», Нижнекамск, 1996 г., 1999 г.; II Республиканской конференции молодых ученых и специалистов, Казань, 1996 г.; Первой научно-технической конференции «Фарберовские чтения», Ярославль, 1996 г.; Международной конференции «Катализ на цеолитах и промышленный прогресс», Краков, 1997 г.; Международной конференции «Катализ на пороге XXI века. Наука и инженерия», Новосибирск, 1997 г.; Всероссийской научно-практической конференции «Прикладные аспекты современных химических технологий и материалов», Бийск, 1998 г.; XIV Международной конференции по химическим реакторам, Томск, 1998 г.; Международной конференции «Физико-химические методы исследования катализаторов», Новосибирск, 1999 г.; IV Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», Стерлитамак, 2000 г., на ежегодных научных конференциях Казанского государственного технологического университета 1996 - 2000 гг.

По теме диссертации опубликовано 25 научных работ, из которых 6 статей в центральных академических журналах, 1 - в межвузовском сборнике.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и изложена на 150 стр., включающих 40 таблиц, 34 рисунка и список литературы из 206 наименований.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Романовой Разие Гусмановне за консультации, оказанные при выполнении работы и обсуждении результатов.

Общий подход

Одним из основных промышленных способов получения АУ является процесс каталитического риформинга УВ, к недостаткам которого относятся

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
им. Н. И. ЛОБАЧЕВСКОГО
КАЗАНСКОГО ГОС. УНИВЕРСИТЕТА

возможность вовлечения в переработку только жидких, предварительно гидроочищенных узких нефтяных фракций (65-210°C) преимущественно парафинового и нафтенового ряда, а также использование дорогостоящих, высокочувствительных к каталитическим ядам катализаторов. Процесс в значительной степени регулируется типом исходного сырья, температурой реакции, давлением водородсодержащего газа и составом катализаторов.

Другим перспективным способом получения АУ является процесс ароматизации УВ на цеолитсодержащих катализаторах. В отличие от катализаторов риформинга цеолитсодержащие катализаторы позволяют перерабатывать более широкие УВ фракции (газообразные и жидкие алифатические УВ) с их параллельным гидрообессериванием. Селективность образования АУ определяется природой сырья, условиями процесса и свойствами активного компонента катализатора – цеолита, каталитическая и ароматизирующая активность которого, в свою очередь, обусловлена его составом и свойствами поверхности.

Высокую активность в процессах ароматизации УВ проявляют декатионированные и металламещенные формы пентасилов. Каталитические активные формы получают, проводя катионный обмен, деалюминирование, термо- или гидротермальную обработку воздействуя на цеолит модифицирующими ионами (H^+ , Me^{n+} , OH^-), которые могут быть синтезированы также электрохимическим способом. При переходе к конкретным каталитическим системам предсказать степень влияния этих факторов, особенно на количественном уровне, обычно не удается и требуется проведение специальных исследований.

В работе были изучены свойства и ароматизирующая активность синтетического ВКЦ марки Na-ЦВМ, обработанного в камере мембранного электролизера продуктами электродных реакций. Выбор основан на широких возможностях электрохимического метода, позволяющего 1) изменять состав цеолита и получать его декатионированные или металламещенные формы; 2) избирательно воздействовать на цеолит модифицирующими ионами. Изменяя режимы электролиза, природу ионов, можно воздействовать на поверхностные свойства цеолита и формировать катализаторы с различными кислотными, текстурными свойствами и ароматизирующей активностью.

1 Исследование свойств электрохимически модифицированных ЦВМ

1.1 Текстуальные свойства

Текстуальные характеристики цеолита исследовали адсорбционными методами. ЦВМ характеризуется микро-мезопористой структурой - изотермы адсорбции относятся к смешанному (I и IV) типу по классификации БДДТ. Микропористая составляющая обусловлена внутрикристаллическими каналами диаметром ~ 6 Å, мезопористая - координацией частиц цеолита между собой. Мезопористая система составлена частицами цеолита с цеолообразными порами открытыми со всех сторон (гибридный H_3 - H_4 тип петли гистерезиса на изотермах адсорбции).

Проведенные исследования показали, что вторичная структура ЦВМ

формируется путем послойной координации кристаллов цеолита через первичные частицы оксида алюминия размером 42 Å, формирующиеся в условиях гидротермального синтеза (рис. 1).

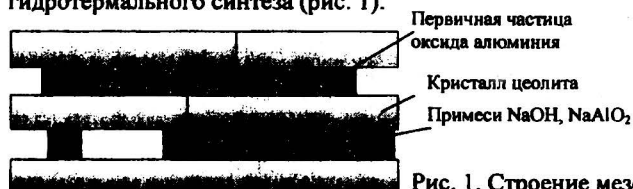


Рис. 1. Строение мезопористой системы ЦВМ.

Декатионирование в кислой, нейтральной и щелочной средах сопровождается увеличением удельной поверхности и порометрического объема цеолита (табл.1).

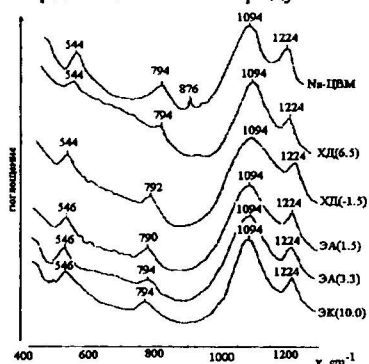
Таблица 1. Текстульные характеристики ЦВМ.

№	Образец (рН обработки)	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_P , см ³ /г	V^{**} _{микро} , см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г	$S_{мезо} - 4V_{мезо}/D$	Максимум рас- пределения пор, Å
1	Na-ЦВМ	313	0.169	0.133	0.036	34	42
2	ХД* (6.5)	402	0.227	0.167	0.060	57	42
3	ХД (-1.5)	396	0.211	0.163	0.048	46	42
4	ЭА (1.5)	394	0.209	0.166	0.043	41	42
5	ЭА (2.5)	364	0.212	0.153	0.059	56	42
6	ЭА (3.3)	392	0.238	0.161	0.077	73	42, 100
7	ЭК (10.0)	348	0.193	0.150	0.040	45	42

Примечание. *ХД- химическое декатионирование, ЭА - электрохимическая анодная обработка, ЭК - электрохимическая катодная обработка; ** - определено методом Дубинина-Радушкевича.

Наиболее существенные изменения происходят во вторичной пористой системе. Объемы мезопор ($V_{мезо}$) возрастают до 2.1 раза. Параметры мезопор ($S_{мезо}$ и $V_{мезо}$) увеличиваются примерно в одинаковой степени, что не является следствием перестройки пористой системы цеолита, а связано с образованием новых пор вследствие высвобождения от примесей полостей между кристаллами цеолита. Примесями служат по данным химического анализа и ИК спектроскопических исследований (рис. 2) остаточные элементы гидротермального синтеза – полисиликаты и полиалюминаты натрия: 1) декатионирование сопровождается уменьшением общего содержания алюминия в цеолите без деалюминирования кристаллического каркаса; 2) в ИК спектре исходного Na-ЦВМ присутствует п.п. при 876 см⁻¹, нехарактерная для цеолитов структуры ZSM-5, которая исчезает в спектрах декатионированных образцов; 3) при обработке в нейтральной или слабокислой средах в цеолите формируется фаза оксида алюминия – в спектрах появляется широкая п.п. $\nu=750-600$ см⁻¹; 4) по данным ²⁷Al ЯМР высокого разрешения, в кислой среде в цеолите образуются кислые или основные соли алюминия - в спектрах присутствуют сигналы с $\delta=57$ м.д и $\delta=0$ м.д., соответствующие резонансным линиям атомов алюминия в тетраэдрической

координации и атомам алюминия в катионных позициях в октаэдрической координации по кислороду.



Обработка цеолита в камере электролизера в основном влияет на степень удаления примесей их мезопор, в результате которой $S_{\text{мезо}}$ и $V_{\text{мезо}}$ могут существенно возрасти.

Рис. 2. ИК спектры каркасных колебаний образцов цеолита.

1.2 Кисотно-основные свойства

Кисотно-основные свойства исследовали методом ИК спектроскопии. Для определения бренстедовской (В-) кислотности анализировали спектры поглощения ОН-групп цеолита. Льюисовскую (L-) кислотность изучали методом спектральных зондов. В качестве молекулы зонда применяли монооксид углерода. Силу L-центров характеризовали теплотой адсорбции СО из уравнения: $Q_{\text{co}} = 10.5 + 0.5 (\nu_{\text{co}} - 2143)$, кДж/моль. Силу В-центров - в шкале протонного сродства (РА): $PA_{\text{OH}} = 1390 - 422 \lg(\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{CO}}/\Delta\nu_{\text{SiOH}}^{\text{CO}})$, кДж/моль. Концентрация центров определялась из интегральной интенсивности полос в спектре адсорбированного зонда.

В модифицированных ЦВМ присутствуют кислотные центры двух видов:

1. Сильные ($PA=1180$ кДж/моль) В-центры, обусловленные мостиковыми Si-OH-Al группами в каналах ($B_1 - \nu_{\text{OH}}=3605-3610$ см⁻¹) и на внешней поверхности ($B_2 - \nu_{\text{OH}}=3720-3725$ см⁻¹) кристаллов цеолита.

2. Льюисовские кислотные центры различной силы: слабые L_1 -центры - $\nu_{\text{co}}=2195$ см⁻¹ ($Q_{\text{co}}=34-40$ кДж/моль; 60-90 % от ΣL_i); средние L_2 -центры - $\nu_{\text{co}}=2205-2210$ см⁻¹ ($Q_{\text{co}}=41-48$ кДж/моль; 12-30 % от ΣL_i); и сильные L_3 -центры - $\nu_{\text{co}}=2220-2225$ см⁻¹ ($Q_{\text{co}}>49$ кДж/моль; 0-7 % от ΣL_i).

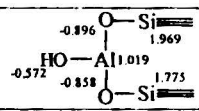
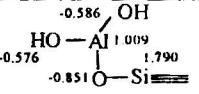
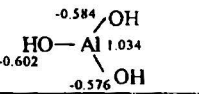
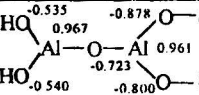
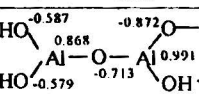
Модифицирование в нейтральной или слабокислой средах способствует получению Н-ЦВМ с высокой концентрацией протонных B_1 и B_2 , а также наиболее слабых L_1 и сильных L_3 апротонных центров.

В Н-ЦВМ, декатионированных в кислой среде, концентрация кислотных центров значительно ниже ~ на 40-60 % для В- и на 25-40 % для L-центров.

При модифицировании в щелочной среде в катодной камере электролизера вследствие неполного удаления примесей формируются цеолиты с минимальной протонной и апротонной кислотностью.

Проведенное нами сопоставление апротонных свойств Н-ЦВМ и $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет предположить, что L-центры в них идентичны по природе, а апротонная кислотность цеолита, вероятно, обусловлена различными формами внекристаллического оксида алюминия, формируемыми в ходе гидротермального синтеза и при модифицировании. Об этом свидетельствуют проведенные нами квантово-химические расчеты энергетических эффектов различных стадий деалюминирования кристаллической решетки цеолита и образования дефектов по Керру (табл. 2).

Таблица 2. Энергетические эффекты деалюминирования решетки цеолита.

L _i	Фрагмент*	Полная энергия, ат. ед.			ΔH , кДж/ моль
		Исходный кластер	Изолирован- ный $\text{Al}(\text{OH})_3$	L-центр	
L ₁		-608.556125	-	-621.402237	-70.0
L ₂		-621.402237	-	-634.221150	-24.8
L ₃		-634.221150	-	-647.036320	-15.0
L ₄		-621.402237	-38.794352	-647.401748	-38.4
L ₅		-634.221150	-38.794352	-660.244830	-101.9

Примечание. * - Структурные фрагменты представлены с зарядами на соответствующих атомах. Полная энергия изолированной молекулы H_2O = -12 809460 ат. ед.

Согласно расчетам, образование тригидроксида алюминия (L₃) в условиях модифицирования наименее вероятно, энергетически наиболее выгодно образование фрагментов L₁ и L₅. Однако, из табл.2 следует, что на величину эффективного заряда внешнего катиона алюминия с более высокой электроотрицательностью оказывают влияние атомы кремния второй и третьей координационной сферы, что противоречит выдвинутому предположению о единой природе апротонных центров цеолита и оксида алюминия.

Сильный L₃-центр может представлять собой четырехкоординированный атом алюминия в полигидрокскомплексе $[\text{Al}_7\text{O}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, который состоит из двух групп по три октаэдра и присоединенного к ним через общие вершины тетраэдр и находится в местах контакта первичных частиц оксида алюминия.

модифицирования и морфологии образующегося оксида, указывает на то, что наиболее слабые L_1 -центры обусловлены фазой оксида алюминия.

2 Каталитические испытания модифицированных ЦВМ

Испытания модифицированных образцов проводили на промышленном сырье – прямогонной бензиновой фракции производства ОАО «Нижнекамскнефтехим», представляющей собой углеводородную смесь C_5 - C_{12} . Содержание парафинов – 72 %. Механизм ароматизации парафинов на цеолитах сложен и включает в крекинг исходной молекулы, образование олефинов, их олигомеризацию, процессы перераспределения водорода, циклизации. Поэтому нами были изучены отдельные стадии – каталитический крекинг парафинов и превращение олефинов в процессе ароматизации прямогонного бензина на модифицированных в различных режимах ЦВМ.

2.1 Каталитический крекинг керосино-газойлевой фракции

Крекирующую активность Н-ЦВМ исследовали в реакции каталитического крекинга керосино-газойлевой фракции ($T_r = 230$ - 510 °С). Условия проведения процесса и полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние условий модифицирования ЦВМ на активность в реакции крекинга керосино-газойлевой фракции ($T=600$ °С, $V_{60}=35$ ч⁻¹).

№	Образец	Выход, %			ρ_r , см ³ /г	Кислотные центры, мкмоль/г				
		Бензин	Газ	Кокс		B_1	B_2	L_1	L_2	L_3
1	Н-ЦВМ	8.9	5.4	0.43	1.04	-	-	-	-	-
2	ЭА (1.5)	13.8	9.7	0.57	1.07	150	20	67	31	9
3	ХД (6.5)	11.0	12.1	0.43	1.29	280	75	134	38	24
4	ХД (-1.5)	14.1	13.1	0.59	1.17	165	34	78	36	15
5	ЭА (1.5)*	15.5	14.7	0.65	1.34	-	-	-	-	-

Примечание. * - скорость подачи сырья 100 ч⁻¹

ЭА – электрохимическая анодная обработка, ХД – химическое декатионирование.

Установлено, что крекирующая активность катализатора, которая определялась нами по выходу газообразных продуктов реакции, обусловлена концентрацией поверхностных кислотных центров B_2 и L_{2-3} . Выход газовой фазы возрастает с увеличением доли этих центров в цеолите.

Выход кокса и, следовательно, дезактивация катализатора, определяется концентраций центров Льюиса L_{1-3} .

Корреляция между выходом жидкой фазы и кислотностью цеолита не наблюдается, что, вероятно, является следствием протекания вторичных процессов термического крекинга и коксообразования. Однако высоким выходом бензина характеризуются образцы Н-ЦВМ, модифицированные в кислой среде, имеющие низкую концентрацию сильных протонных B_1 -центров.

Для получения катализатора с минимальной крекирующей активностью целесообразно модифицировать ЦВМ в анодной камере электролизера при $\rho H=1.5$ в присутствии электролита NH_4Cl , 2 ч при 70°С, $\Delta U=75$ В, $I=0.5$ -3 А.

2.2 Ароматизация этилена

Для дальнейшего определения закономерностей процесса ароматизации

олефинов, образующихся на стадии крекинга, была выбрана модельная реакция превращения этилена с тепловым эффектом $\Delta H = -174.4$ кДж/моль, $\Delta G = -94.9$ кДж/моль.

В оптимальных условиях ($T = 450^\circ\text{C}$, $v = 450$ с⁻¹) на Н-ЦВМ конверсия этилена составила ≈ 97 %. Выход газообразных продуктов реакции $C_1-C_4 \approx 32$ %, а выход жидких УВ $C_5-C_9 \approx 68$ %. Содержание АУ C_6-C_8 в жидких продуктах ≈ 98 %. Данные по выходу АУ C_6-C_8 приведены в табл. 4.

Таблица 4. Влияние способа модифицирования на выход продуктов реакции ароматизации этилена ($T = 500^\circ\text{C}$, $v = 450$ с⁻¹).

Образец (рН обработки)	$W_{\text{АУ } C_6-C_8}, \%$					Время снижения выхода АУ на 30 %, ч	L-центры, мкмоль/г				B-центры, мкмоль/г	
	2 ч	3 ч	4 ч	5 ч	$W_{\text{ср}}$		L_1	L_2	L_3	ΣL_i	B_1	B_2
ЭА(1.5) ¹ *	68	78	70	69	71	> 9	92	9	-	101	90	30
ЭА(1.5) ²	72	77	71	67	70	7	132	32	-	164	165	41
ЭА(3.3) ¹	75	82	76	86	73	> 15	100	33	18	151	220	34
ЭА(1.2) ¹	78	82	74	64	70	9	121	40	14	175	235	64
ЭА(1.2) ²	69	78	79	73	69	> 9	67	31	9	107	150	20
ХД(7.0) ¹	80	68	58	45	62	5	134	38	24	196	280	75
ХД(6.5) ¹	79	64	59	52	63	6	135	52	25	212	250	75
ХД(-1.5) ¹	59	59	58	54	51	8	78	36	15	129	165	34

Примечание: * - кратность обработки.

Изучение кинетики образования АУ (табл. 5) показало, что скорости превращения бензола, толуола и ксилолов описываются уравнениями первого порядка для всех образцов Н-ЦВМ. В ходе реакции в первую очередь формируются бензол и толуол, для которых максимумы скоростей образования приходятся на 2 ч работы катализаторов. Максимумы скоростей образования ксилолов наблюдаются на 4-5 ч, что говорит о формировании этих продуктов в результате вторичных реакций алкилирования.

Таблица 5. Скорости образования АУ C_6-C_8 в реакции ароматизации этилена на ЦВМ, модифицированных в анодной камере электролизера.

τ , ч	$\omega_{C_6-C_8}, 1 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$					
	ЭА(3.3)			ЭА(1.2)		
	Б	Т	К	Б	Т	К
1	1.40	3.40	1.20	1.80	2.80	1.00
2	3.50	7.20	3.20	3.10	6.80	3.00
3	2.70	5.00	2.80	2.10	6.70	3.30
4	2.50	5.60	3.00	1.80	6.60	4.00
5	2.70	6.80	3.80	1.90	5.70	4.10
k	0.00032	0.00025	0.00035	0.00027	0.00031	0.00030
n	1.02	0.98	1.03	0.99	1.01	1.01

Примечание. k-константа равновесия, n – порядок реакции.

Установлены следующие закономерности:

- 1) выход АУ C_6-C_8 пропорционален содержанию сильных внутриканальных (B_1) протонных центров: $W_{C_6-C_8}=72.9+0.03B_1$ ($R=0.965$; $n=10$).
- 2) выход легких УВ C_5 линейно зависит от концентрации поверхностных (B_2) протонных центров и сильных (L_3) апротонных центров согласно уравнению: $W_{C_5}=0.114(B_2+L_3)-2.29$ ($R=0.958$; $n=10$). Однако эти кислотные центры инициируют реакции крекинга, поэтому при высоких содержаниях центров B_2+L_3 выход АУ снижается.
- 3) скорость закоксовывания катализатора резко возрастает при содержании слабых апротонных L_1 -центров выше 100 мкмоль/г (рис. 3).

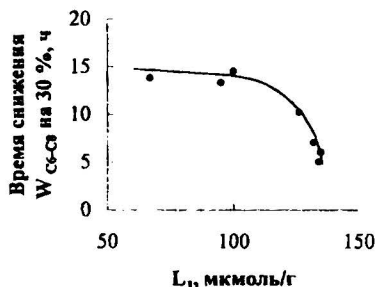


Рис. 3. Влияние концентрации L_1 -центров на время работы Н-ЦВМ в реакции ароматизации этилена ($T=500^\circ\text{C}$, $\nu=450\text{ с}^{-1}$).

Таким образом, в спектрах кислотности цеолитов стабильно работающих катализаторов ароматизации концентрация центров B_1 должна быть максимальной, а центров L_1 – напротив, минимальной. Этому способствует обработка цеолита в анодной камере при значениях $pH=3.3$ (мембранный электролизер, без фонового электролита, 4 часа при $T=50^\circ\text{C}$, $\Delta U=240\text{ В}$, $I=0.3-1.0\text{ А}$) или при $pH=1.2$ (однократно с фоновым электролитом KCl , 2 часа при $T=70^\circ\text{C}$, $\Delta U=75\text{ В}$, $I=3-12\text{ А}$).

2.3 Ароматизация прямогонного бензина

Полученные на примере модельной реакции закономерности процесса были использованы в реакции ароматизации прямогонного бензина производства АО «Нижекамскнефтехим».

В зависимости от способа приготовления катализатора и температуры реакции выход газообразных продуктов составлял 10÷50 %, выход жидких продуктов - 45÷90 %, кокса - 2÷4 %. Газообразные продукты реакции имели состав ($T=550^\circ\text{C}$; $V_n=2\text{ ч}^{-1}$): $H_2=5.75\%$, $C_1=29.00\%$, $C_2=27.50\%$, $C_3=30.50\%$, $C_4=6.85\%$. Жидкие продукты реакции представляли собой углеводородную смесь C_5-C_{11+} , содержание БТК варьировалось от ~20 до 40 % (табл. 6).

Проведенные исследования показали, что АУ формируются за счет превращений *n*- и *изо*-парафинов, конверсия которых на наиболее оптимальном катализаторе составила около 80 %. Конверсия цикло-парафинов составила

только 31-44 %.

Таблица 6. Состав жидких продуктов реакции ароматизации прямогонного бензина (Н-ЦВМ; $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_n=2\text{ ч}^{-1}$).

Состав катализата, %	Исходный бензин	ЭА (1.5)	ЭА (2.5)	ЭА-ЭК*	ЭК (10.0)	ХД (6.5)
Алифатические УВ	48.66	9.03	26.13	15.99	29.95	17.73
н-парафины:	24.86	3.77	10.57	7.38	14.64	7.99
Пентан	1.17	0.96	6.98	5.10	8.87	4.80
Гексан	5.10	0.53	0.64	0.53	2.77	0.40
Гептан	5.30	0.31	0.99	0.32	1.32	0.98
Октан	5.70	0.61	0.33	0.36	0.68	0.64
Нонан	3.70	1.36	1.63	1.10	1.00	1.65
Декан	2.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52
Ундекан	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
изо-парафины:	23.80	5.26	13.20	8.61	15.31	10.74
C ₅	1.55	1.16	4.25	3.00	4.53	3.81
C ₆	4.10	2.56	5.78	3.37	8.55	4.52
C ₇	4.85	1.54	1.54	1.32	2.00	1.42
C ₈	4.95	0.00	1.50	0.92	1.23	0.99
C ₉	5.35	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00
C ₁₀	3.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
Цикло-парафины	25.29	16.47	14.17	15.98	16.26	13.66
Ароматические УВ:	14.88	49.80	48.90	48.70	27.70	49.71
Бензол	1.35	5.36	6.75	4.63	4.73	5.34
Толуол	1.10	18.00	13.80	17.40	7.88	16.24
п-ксилол	2.35	12.90	9.75	11.06	6.20	10.37
М-ксилол	1.54	2.25	1.50	2.25	1.19	2.97
о-ксилол	2.20	2.00	2.08	1.25	1.10	1.10
Всего БТК	8.54	40.51	33.89	36.59	21.10	36.02
Этилбензол	2.10	3.93	5.83	4.40	2.46	4.92
Метил-этил-бензол	1.80	1.82	3.83	1.96	1.18	2.96
три-метил-бензол	0.64	1.10	2.45	1.05	0.71	1.64
ди-этил-бензол	1.80	1.97	1.45	2.90	1.63	1.52
ди-метил-этил-бензол	0.00	0.47	1.47	1.8	0.41	0.68
АУ C ₁₁₊	1.00	3.21	2.39	2.06	3.04	5.12
Выход жидкого катализата, %	-	49	48	43	65	58

Примечание. * ЭК – электрохимическая катодная обработка

Высокой активностью обладают образцы с наибольшей концентрацией внутриканальных мостиковых гидроксильных групп. Выход БТК возрастает пропорционально концентрации В₁-центров: $W_{\text{БТК}}=9.55+0.09B_1$ ($R=0.961$, $n=8$).

Содержание АУ C_8-C_{10} в катализате прямогонного бензина определяется концентрацией поверхностных протонных центров B_2 и возрастает с увеличением их доли в общем числе кислотных центров: $W_{AUC8-C10}=0.67+0.6B_2$ ($R=0.950$, $n=8$).

Выход высокомолекулярных АУ C_{11+} , определяющих склонность катализатора к закоксовыванию, пропорционален содержанию слабых апротонных L_1 -центров: $W_{AUC11+}=1.82+0.04L_1$ ($R=0.975$, $n=8$).

Выход легких УВ C_5 пропорционален концентрации поверхностных протонных центров B_2 и сильных и средних L_{2-3} апротонных центров: $W_{C5}=1.67(B_2+L_{2+3})-0.04$ ($R=0.969$, $n=8$).

Аналогичные закономерности наблюдались в реакции ароматизации этилена. Таким образом, наиболее эффективным катализатором ароматизации прямогонного бензина является образец с высокой концентрацией центров B_1 и минимальной концентрацией поверхностных L_{1-3} -центров, чему способствует обработка ЦВМ в кислой среде анодной камеры мембранного электролизера при $pH=1.5$ (с фоновым электролитом NH_4Cl в течение 2 часов при $T=70^\circ C$, $\Delta U=75$ В, $I=3-12$ А).

Повышенная протонная кислотность водородных форм ВКЦ обуславливает их высокую крекирующую активность. Поэтому катализаторы на основе Н-форм цеолита, как правило, обладают короткими межрегенерационными циклами при низких выходах жидкого катализата. Одним из путей уменьшения вклада реакций крекинга и коксообразования является изменение механизма процесса ароматизации путем введения в цеолит катионов цинка, способствующих ускорению реакций дегидрирования и снижению скоростей крекинга.

По предложенной технологии с учетом полученных результатов нами были приготовлены экспериментальные катализаторы ароматизации $Zn-H$ -ЦВМ.

Оптимизацию по температуре реакции и скорости подачи проводили при $T=450-600^\circ C$ и атмосферном давлении. Оптимальная температура реакции $550^\circ C$ (табл. 7).

Жидкие продукты реакции по качественному составу не отличаются от продуктов реакции Н-ЦВМ, однако наличие дополнительных сильных апротонных L_3 центров дегидрирования, обусловленных катионами Zn^{2+} , способствует снижению в катализате нормальных и цикло-парафинов и увеличению выхода АУ. Так, выход БТК возрос с 30 до 40 % по сравнению с исходным Н-ЦВМ.

Нами были проведены сравнительные испытания экспериментального и промышленных катализаторов ароматизации – цинксодержащего катализатора БАК-70 (ВНИИОС, г. Новокуйбышевск), а также КМ-125 (ВНИИНП, г. Москва) и ИК-30 (ИК РАН, г. Новосибирск) (табл. 8).

По сравнению с БАК-70 экспериментальный $Zn-H$ -ЦВМ обладает более низкой крекирующей активностью – выход жидких продуктов реакции меньше на 10 %, и большей ароматизирующей активностью – концентрация АУ в продуктах реакции выше на 4 %, а БТК – на 10 %.

Таблица 7. Состав жидких продуктов реакции ароматизации прямогонного бензина (экспериментальный катализатор $ZnH-ЦВМ$, $V_n=2 \text{ ч}^{-1}$)

Состав катализата, %	Исходный бензин	450 °C (4 час)	550 °C (4 час)	600 °C (4 час)	550 °C (6 час)
Алифатические УВ	48.66	17.75	11.14	9.36	5.70
н-парафины:	24.86	3.75	3.19	2.45	1.90
Пентан	1.17	2.10	0.00	0.00	0.08
Гексан	5.10	0.20	0.03	0.06	0.02
Гептан	5.30	0.10	1.45	0.60	0.10
Октан	5.70	0.15	0.83	1.00	0.70
Нонан	3.70	0.50	0.40	0.50	0.50
Декан	2.39	0.50	0.30	0.20	0.30
Ундекан	1.50	0.20	0.18	0.09	0.20
Изо-парафины:	23.80	14.00	7.95	6.91	3.80
C ₅	1.55	0.60	0.30	0.16	0.02
C ₆	4.10	0.40	0.05	0.35	0.00
C ₇	4.85	0.50	0.00	1.40	0.70
C ₈	4.95	4.90	3.00	3.00	2.28
C ₉	5.35	6.30	4.60	2.00	0.70
C ₁₀	3.00	0.80	0.00	0.00	0.10
Цикло-парафины	25.29	7.70	5.40	6.60	7.12
Ароматические УВ:	14.88	66.24	78.82	71.70	78.00
Бензол	1.35	8.00	16.02	15.50	16.40
Толуол	1.10	27.90	35.10	30.00	35.00
П-ксилол	2.35	14.20	13.40	12.10	13.50
М-ксилол	1.54	0.40	0.00	0.00	0.00
О-ксилол	2.20	5.20	5.70	4.80	5.70
Всего БТК:	8.54	55.70	70.22	62.40	70.60
Этилбензол	2.10	2.94	2.60	2.70	2.20
Метил-этил-бензол	1.80	4.80	2.90	2.90	2.40
Три-метил-бензол	0.64	0.80	0.70	0.60	0.70
Ди-этил-бензол	1.80	2.00	1.90	0.60	2.10
Ди-метил-этил-бензол	0.00	0.00	0.50	2.50	0.00
Выход жидкого катализата, %	-	65	61	59	65

В сравнении с лучшим отечественным катализатором ИК-30 экспериментальный образец имел выход БТК выше на 4 % и больший на 10 % межрегенерационный период.

Таблица 8. Выход фракции БТК в зависимости от типа катализатора ($T=550^{\circ}\text{C}$, $V_n=2 \text{ ч}^{-1}$).

Катализатор	Выход БТК, %					
	2 ч	4 ч	6 ч	8 ч	10 ч	12 ч
Zn-H-ЦВМ	45.9	40.9	40.0	39.0	39.0	37.0
БАК-70	36.0	33.0	34.0	34.0	34.0	27.0
КМ-125	29.8	29.2	28.5	27.5	26.2	24.5
ИК-30	37.2	37.0	36.5	36.4	35.5	34.0

С целью увеличения выхода бензола в пиролизном конденсате (ОАО «Нижнекамскнефтехим»), нами было предложено провести ароматизацию части (5-10 %) потока прямогонного бензина, направляемого на стадию пиролиза, с использованием экспериментального катализатора ароматизации. Элемент технологической схемы процесса представлен на рис. 4.

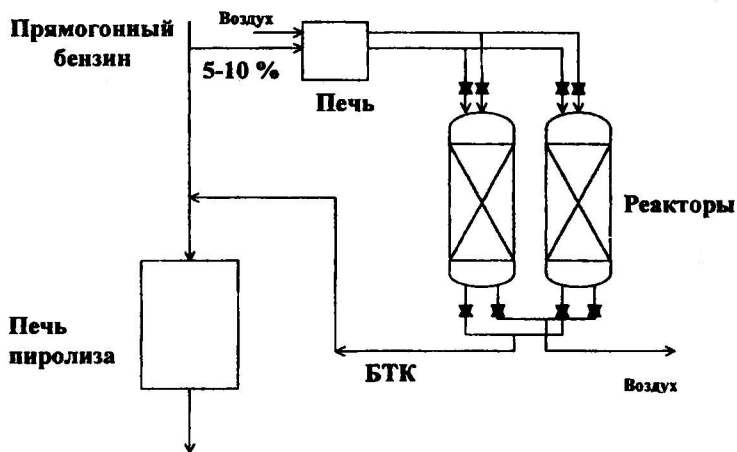


Рис. 4. Элемент технологической схемы процесса пиролиза прямогонного бензина.

Таким образом, использование предложенной технологии и подбор наиболее оптимального по кислотности и текстурным свойствам Н-ЦВМ позволило получить более эффективный катализатор ароматизации прямогонного бензина.

Выводы

1. Разработан цеолитсодержащий катализатор ароматизации прямогонного бензина методом электрохимического модифицирования, эффективность которого по выходу БТК выше на 4 % в сравнении с лучшим промышленным отечественным катализатором ИК-30.

2. Определено влияние условий модифицирования и свойств ЦВМ на каталитическую активность в реакциях каталитического крекинга керосиногазойлевой фракции, ароматизации этилена и прямогонного бензина, на состав продуктов реакции и кинетические параметры процесса.

3. Установлено, что крекирующая активность катализатора определяется концентрацией поверхностных бренstedовских и льюисовских кислотных центров, а ароматизирующая активность – концентрацией внутриканальных бренstedовских центров. Определена оптимальная концентрация кислотных центров Льюиса и Бренстеда, обеспечивающая максимальный выход БТК на модельном УВ (этилен) и реальном сырье - прямогонном бензине.

4. Адсорбционными и физико-химическими методами выявлено, что в ходе электрохимического модифицирования наибольшие изменения наблюдаются во вторичной пористой структуре цеолита. Предложена модель строения мезопористой структуры ЦВМ и ее трансформации при химической и электрохимической обработке.

5. На основании полученных экспериментальных данных и квантово-химических расчетов сделано предположение о единой природе и структуре апротонных центров ВКЦ и активного оксида алюминия, предложена интерпретация сильных и слабых апротонных центров.

6. Проведена апробация лабораторной партии катализатора, изготовленной на ООО Новокуйбышевский завод катализаторов, в НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим». Установлено, что по сравнению с промышленным катализатором БАК-70 выход БТК увеличился на 8 %.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

1. Ламберов А.А., Ликумович А.Г., Агаджанян С.И., Егорова С.Р. Электрохимическая технология синтеза активного оксида алюминия - решение экологических проблем получения гетерогенных катализаторов нефтехимии. Тез. докл. на IV конф. по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия - 96». Нижнекамск. -1996. - С. 16-18.
2. Ликумович А.Г., Ламберов А.А., Агаджанян С.И., Егорова С.Р. Экологически безопасная технология синтеза цеолитсодержащих катализаторов. Тез. докл. на IV конф. по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия - 96». Нижнекамск. -1996.- С. 18-19.
3. Егорова С.Р., Ламберов А.А. Декатионирование высококремнистых цеолитов в камере электролизера. Тез. докл. II респ. науч. конф. молодых ученых и специалистов. 28 июня -1 июля 1996 г. Казань. - С. 26.
4. Ламберов А.А., Ликумович А.Г., Агаджанян С.И., Егорова С.Р. Исследование кислотно-основных свойств цеолитсодержащих катализаторов синтеза мономеров. Тезисы докладов. Первая науч.-техн. Конф. Фарберовские чтения. 16-17 октября г. Ярославль. -1996. - С. 101-103.
5. Ламберов А.А., Левин О.В., Ликумович А.Г., Калинина И.В., Егорова С.Р. Нетрадиционный подход к синтезу ряда переходных металлов. Журнал прикладной химии. 1997.- Т. 70.- В. 5.- С. 774-784.
6. Ламберов А.А., Авилова В.В., Романова Р.Г., Калинина И.В., Егорова С.Р., Ликумович А.Г. Оценка эффективности технологии электрохимического получения гидроксида алюминия по энергетическим параметрам. Науч.-практ. сборник. Проблемы повышения эффективности нефтехимических производств в условиях перехода к рыночным отношениям. Казань-Нижнекамск.1997.- С. 12-14.
7. Lamberov A.A., Liakumovich A.G., Kalinina I.V., Egorova S.R. Modifying of super-

siliceous zeolites ZSM with the electrochemical treatment. Int. Conf. «Zeolite Catalysis and Industrial Progress». September 7-11. Krakow.- 1997. - P.75-76.

8. Lamberov A.A., Liakumovich A.G., Kalinina I.V., Egorova S.R., Romanova R.G. The effect of the electrochemical method of the decationizing on the catalytic and acid-base properties of ZSM. Int. Conf. «Zeolite Catalysis and Industrial Progress». September 7-11. Krakow.- 1997. - P.77-78.

9. Lamberov A.A., Liakumovich A.G., Kalinina I.V., Egorova S.R., Romanova R.G. Modifying of super-siliceous zeolites ZSM with the electrochemical treatment. The second Int. Conf. «Catalysis on the eve of the XXI century. Science and engineering». July 7-11.- Novosibirsk - 1997. - P.248-249.

10. Ламберов А.А., Ликумович А.Г., Егорова С.Р., Романова Р.Г. Влияние способа декатионирования цеолита на его кислотно-основные и каталитические свойства. Журнал общей химии. 1997.- Т. 67.- В. 10.- С. 1635-1641.

11. Ламберов А.А., Ликумович А.Г., Егорова С.Р., Романова Р.Г. Экологически чистая технология и реактор для получения катионообменных форм цеолитов. Мат. Всерос. Научн.-практ. Конф. Прикладные аспекты совершенствования химических технологий и материалов. Бийск.-1998.- С. 74-77.

12. Ламберов А.А., Ликумович А.Г., Егорова С.Р. Влияние электрохимической обработки в камере электролизера на кислотно-основные свойства высоко-кремнистого цеолита. Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. № 5. С. 804-810.

13. Ламберов А.А., Калинина И.В., Егорова С.Р., Романова Р.Г., Ликумович А.Г. Электрохимическая очистка гидроксида алюминия. Журнал прикладной химии. 1998 г. Т. 71. В. 9. С. 1461-1466.

14. Ламберов А.А., Ликумович А.Г., Романова Р.Г., Калинина И.В., Егорова С.Р. Электрохимический реактор для синтеза и модифицирования катализаторов. Тез. докл. XIV Межд. конф. «Химреактор-14». 23-26 июня. -1998.- Томск.- С. 192-193.

15. Ламберов А.А., Ликумович А. Г., Егорова С.Р. Влияние способа декатионирования на каталитические свойства ЦВМ. Тез. докл. Девятая Межд. Конф. молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», 19-21 мая 1998 г. - Казань. Изд. КГТУ. - 1998. - С. 106.

16. Lamberov A.A., Liakumovich A.G., Romanova R.G., Egorova S.R., Gibadullin I. Kh. Investigation into the surface properties of zeolite ZSM, decationized in the electrolyser chamber, by physical and chemical methods. Int. Conf. «Physical methods for catalytic research at the molecular level».-28 June-2 July, 1999. P.168.

17. Lamberov A.A., Kuznetsov An.M., Shapnic M.S., Maslij A.N., Borisevich S.V., Romanova R.G., Egorova S.R.. Quantum-chemical investigation into the formation of Lewis acid centers of high-siliceous zeolites ZSM-5. Int. Conf. «Physical methods for catalytic research at the molecular level».- 28 June-2 July, 1999. P.166.

18. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Егорова С.Р., Шмелев И.Г. Исследование каталитической активности электрохимически модифицированного цеолита ЦВМ. XXXVII Межд. Науч. студенческая конф. Новосибирский государственный университет. 12-16 апреля 1999.- Новосибирск. - 1999.- С. 101.

19. Ламберов А.А., Ликумович А.Г., Романова Р.Г., Егорова С.Р., Шмелев И.Г. Метод модифицирования высококремнистого цеолита ЦВМ - активного компонента катализаторов ароматизации углеводородов. V Межд. конф. «Нефтехимия-99». Нижнекамск. Изд. АО Нижнекамскнефтехим. 1999. - С. 7-9.

20. Ламберов, А.А. Ликумович А.Г Романова Р.Г., Егорова С.Р. Разработка научных основ нетрадиционного метода получения оксидов алюминия с заданной морфологией и структурой. Семинар РФФИ. Каталитические процессы, катализаторы и инновации. 1-3 декабря. 1998 г. Томск. С.64.
21. Lamberov A.A., Kuznetsov A.M., Sapnik M.S., Masliy A.N., Borisevich S.V., Romanova R.G., Egorova S.R. Quantum-chemical investigation of formation of Lewis acid center of high-siliceous zeolites // Journal of molecular catalysis A: Chemical. V/ 158. 2000. P. 481-486.
22. Lamberov A.A., Romanova R.G., Egorova S.R., Gibadullin I.Ch. Investigation of the surface properties of ZSM zeolites decationized in electrolyzer chamber by physical and chemical methods // Journal of molecular catalysis A: Chemical. V. 158. 2000. P. 471-474.
23. Ламберов А.А., Егорова С.Р., Романова Р.Г., Ликумович А.Г. Влияние способа декатионирования на текстуру высококремнистого цеолита. Тез. докл. Семинара «Новые подходы к целенаправленному синтезу и изучению каталитических систем». 6-8 июня 2000 г. Новосибирск. 2000. С. 86.
24. Ламберов А.А., Егорова С.Р. Каталитический крекинг керосино-газойлевой фракции на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах. Рукопись деп. в ВИНТИ. - № 2702-ВОО от 24.10.00.
25. Ламберов А.А., Егорова С.Р., Романова Р.Г., Ликумович А.Г. Формирование текстуры высокоремнистого цеолита. Тез. докл. IV Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». – 29 августа-1 сентября 2000 г. Стерлитамак. 2000. С. 152-153.

Соискатель



С.Р. Егорова

Заказ № 103

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68

2-00